



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C11D 11/00, 3/43, 3/02, 3/20, C09J 5/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/46358 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. September 1999 (16.09.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/01367 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. März 1999 (03.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 10 663.7 12. März 1998 (12.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DORUS KLEBETECHNIK GMBH + CO. KG [DE/DE]; Kirchheimer Strasse 7-9, D-73441 Bopfingen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROGMANN, Karl-Heinz [DE/DE]; Ratiborerstraße 41, D-40880 Ratingen (DE). KLEINERT, Horst [DE/DE]; An der Hohleiche 7, D-01458 Ottendorf-Okrilla (DE). HOFFMANN, Horst [DE/DE]; Galaterweg 26, D-73441 Bopfingen (DE). GEHRKE, Jörg [DE/DE]; Mathias-Oeder-Str. 3, D-01099 Dresden (DE). (74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: CLEANING AGENT FOR PVC SURFACES (54) Bezeichnung: REINIGUNGSMITTEL FÜR PVC-OBERFLÄCHEN (57) Abstract <p>The invention relates to an aqueous alkaline cleaning agent with the following composition: A) 2 to 30 wt. % of a compound which reacts in an aqueous medium in an alkaline manner; B) 1 to 30 wt. % of a complexing agent; C) 5 to 40 wt. % of a compound with at least one hydroxyl group; D) 1 to 15 wt. % of a surface-active agent based on fatty alcohols; E) 1 to 30 wt. % of a rinsing auxiliary agent, and; F) 0 to 8 wt. % of water-soluble colorants and builders. The cleaning agent is especially suited for cleaning PVC profiles before adhering decorative films thereon. The adherences are not only characterized by having high initial strengths but, above all, are characterized by their resistance to the effects of heat and climatic fluctuations.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein wäßriges alkalisches Reinigungsmittel mit folgender Zusammensetzung beschrieben: A) 2 bis 30 Gew.-% einer in wäßrigem Medium alkalisch reagierenden Verbindung; B) 1 bis 30 Gew.-% eines Komplexbildners; C) 5 bis 40 Gew.-% einer Verbindung mit zumindest einer Hydroxy-Gruppe; D) 1 bis 15 Gew.-% eines Tensids auf Basis von Fettalkoholen; E) 1 bis 30 Gew.-% eines Spülhilfsmittels und F) 0 bis 8 Gew.-% an wasserlöslichen Farbstoffen und Gerüststoffen. Das Reinigungsmittel eignet sich insbesondere zur Reinigung von PVC-Profilen vor einer Verklebung mit Dekor-Folien. Die Verklebungen zeichnen sich nicht nur durch hohe anfängliche Festigkeiten aus, sondern vor allem durch Beständigkeit gegenüber Einwirkungen von Wärme und Klimaschwankungen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

„Reinigungsmittel für PVC-Oberflächen“

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmittel für PVC-Oberflächen und seine Verwendung, vor allem zur Reinigung vor einer nachfolgenden Verklebung.

Bekanntlich hat die Oberflächenbehandlung vor der Verklebung einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität für die Haftung einer nachfolgenden Beschichtung oder Verklebung. Dazu zählt a) die Oberflächenvorbereitung durch Säubern, Passendmachen und Entfetten sowie b) die Oberflächenvorbehandlung auf mechanischem, physikalischem, chemischem oder elektrochemischem Wege wie z.B. Koronabehandlung, Beflammung und Auftrag von Haftvermittlern oder Primern (siehe Habenichts „Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendung“ Springer-Verlag, 3. Aufl. (1997), Seiten 495 bis 512).

Zur Oberflächenbehandlung von PVC-Gegenständen werden Chlor-Kohlenwasserstoffe verwendet, z.B. Methylenchlorid. Diese Reinigungsmittel gefährden jedoch die Umwelt. Zur Beseitigung dieses Nachteils wurde in der DE 43 43 468 vorgeschlagen, PVC-Profile mit einer Ional/Multiional-Korona-Behandlung für eine spätere Verklebung mit einem PU-Schmelzklebstoff vorzubereiten und dann eine PVC-Folie aufzukalandrieren. Damit werden zumindest gleich gute Festigkeiten erzielt wie mit einer Reinigung mit Chlorkohlenwasserstoffen.

Beide Oberflächenbehandlungen könnten jedoch bezüglich der Beständigkeit der Verklebung, z.B. bei Einwirkung von Wärme und Klima-Wechsel verbessert werden.

Es bestand also ein Bedarf nach einer Oberflächenbehandlung von PVC-Gegenständen, insbesondere von PVC-Profilen ohne Chlorkohlenwasserstoffe zur Verbesserung der Beständigkeit der Haftung, sei es einer Verklebung oder einer Beschichtung.

Die Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in einem wäßrigen alkalischen Reinigungsmittel mit folgender Zusammensetzung:

- A) 2 bis 30 Gew.-% einer in wäßrigem Medium alkalisch reagierenden Verbindung,
- B) 1 bis 30 Gew.-% eines Komplexbildners,
- C) 5 bis 40 Gew.-% einer Verbindung mit zumindest einer Hydroxy-Gruppe,
- D) 1 bis 15 Gew.-% eines Tensids auf der Basis von Fettalkoholen,
- E) 1 bis 30 Gew.-% eines Spülhilfsmittels und
- F) 0 bis 8 Gew.-% an wasserlöslichen Farbstoffen und Gerüststoffen.
- G) 20 bis 80 Gew.-% an Wasser.

Die Gewichtsprozent beziehen sich auf das Reinigungsmittel insgesamt. Es ist aber auch möglich, eine Stammlösung in hoher Konzentration herzustellen, die dann vor Gebrauch auf die angegebene Konzentration durch Zugabe von Wasser verdünnt wird. Die Mengenangaben müssen sich jeweils zu 100 Gew.-% ergänzen.

Unter einer Verbindung, die in wäßrigem Medium alkalisch reagiert, sind sowohl starke als auch schwache, sowohl flüchtige als auch fixe alkalisch reagierende Verbindungen zu verstehen, also Hydroxide und Salze schwacher Säuren von Alkali- und Erdalkali-Metallen sowie Amine und Ammoniak. Bevorzugt sind NaOH, KOH, Wasserglas, Ammoniak und Amine, insbesondere eine Kombination von flüchtigen und fixen Verbindungen. Unter flüchtigen alkalisch reagierenden Stoffen sind zu verstehen Stoffe, die in wäßriger Lösung einen pH-Wert von > 7 besitzen und bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhten Temperaturen verflüchtigen. Das Verhältnis von flüchtigen und fixen alkalisch reagierenden Verbindungen soll im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 2 liegen.

Die Konzentration der alkalisch reagierenden Verbindungen insgesamt liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%.

Der pH-Wert des Reinigungsmittels sollte über 12, vorzugsweise über 13 liegen, insbesondere im Bereich von 13,5 bis 14,0.

Als Komplexbildner sind Verbindungen zu verstehen, die zur Komplexierung und Maskierung von Metallen befähigt sind. Dazu zählen vorzugsweise Na- oder Ammoniumsalze von Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Propylendiamintetraessigsäure (PPTA), Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Nitrilotriessigsäure (NTA), Zitronensäure, Alanindiessigsäure, Polyasparaginsäure und Methylglycidindiessigsäure sowie Polycarboxylate und deren Mischungen. Bevorzugte Komplexbildner sind Nitrilotriessigsäure-Na und Alanindiessigsäure-Na. Sie sind teilweise käuflich zu erwerben unter dem Namen Trilon A und Trilon M.

Die Komplexbildner werden vorzugsweise in einer Konzentration von 2 bis 10 Gew.-% eingesetzt. Von besonderer Bedeutung ist das Gewichtsverhältnis von Komplexbildnern : alkalisch reagierenden Stoffen. Es sollte im Bereich von 2 : 1 bis 1 : 8 liegen.

Die Verbindung mit zumindest einer Hydroxy-Gruppe ist ein Alkohol, insbesondere ein höherer Alkohol. Die Anzahl der Hydroxy-Gruppen beträgt 1 bis 12, vorzugsweise höchstens zwei. Unter höheren Alkoholen sind Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen im Molekül zu verstehen. Konkrete Beispiele sind Benzylalkohol und Phenoxyethanol. Aber auch Ether von Polyolen zählen zu den höheren Alkoholen, z.B. Propylenglykol-n-Butylether, -Methylether, -Isobutylether und -Phenylether. Weiterhin zählen dazu Ether von Oligopropylen-Glykolen, z.B. Dipropylenglykol-Methylether und Tripropylenglykol-Methylether sowie Ethyl- bzw. Methyl-Diglykole. Zu den Glykolen zählen insbesondere Butylglykol und Butyldiglykol sowie Ethylenglykol. Diese Verbindungen mit zumindest einer Hydroxy-Gruppe werden vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 25 Gew.-% eingesetzt, sei es einzeln oder in Mischung.

Bei den Fettalkoholen für die Tenside handelt es sich vor allem um Fettalkohole mit 8 bis 18, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Es können aber auch Oxoalkohole mit 8 bis 18, insbesondere mit 9 bis 13 C-Atomen verwendet werden. Diese Fettalkohole sind mit hydrophilen Stoffen umgesetzt. So sind z.B. Fettalkohole mit 12 bis 18 C-Atomen mit 3 bis 50 Ethylenoxid-Einheiten verethert sowie gegebenenfalls noch mit 1 bis 15 Propylenoxideinheiten. Die Fettalkoholalkoxylate können in endgruppenverschlossener Form verwendet werden. Sie können durch Sulfatierung zu Fettalkoholethersulfaten oder durch Sulfonierung zu Fettalkoholether-Sulfonaten umgesetzt sein.

Weitere hydrophile Stoffe sind z.B. Glukose. Bevorzugte Fettalkohol-Tenside sind Alkylpolyglykoside, z.B. Glucopon und Plantaren sowie Intensol.

Die bevorzugte Konzentration der Fettalkohol-Tenside beträgt 2 bis 8 Gew.-%.

Neben den Fettalkohol-Tensiden werden noch Spülhilfsmittel eingesetzt.

Bei den Spülhilfsmitteln handelt es sich um Stoffe, die bestimmte Effekte, z.B. lösevermittelnde Mischung erzielen sollen. Konkrete Spülhilfsmittel sind einerseits Phosphate und andererseits Sulfonate des Typs Cumol- und Toluol-Sulfonat. Weitere brauchbare Spülhilfsmittel sind Phosphorsäureester. Derartige Stoffe werden üblicherweise bei Spülmitteln als Tenside oder Gerüststoffe eingesetzt. Konkret seien genannt: Pentanatriumtriphosphat, Alkylbenzol-, Alkan- und/oder Ester-Sulfonate.

Die Wasserkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 80, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%.

Neben diesen wesentlichen Komponenten des Reinigungsmittels können noch Stoffe zugesetzt werden, um bestimmte Anforderungen in Einzelfällen zu erfüllen, z.B. Farbstoffe, Duftstoffe, Gerüststoffe.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich überraschenderweise gut zur Reinigung von PVC-Oberflächen für nachfolgende Verklebungen oder Beschichtungen. Die Haftung auf der PVC-Oberfläche wird nachweislich beständiger gegen Einwirkungen von Wärme und Klimaschwankungen. Das wird

besonders deutlich bei PVC-Profilen. PVC-Profile sind wegen ihrer leichten Herstellung nach dem Extrusions-Verfahren sowie wegen ihren niedrigen Kosten und guten Gebrauchseigenschaften weit verbreitet, sei es als Voll-, Hohl- oder Kern-Profile. Das dazu verwendete PVC kann sowohl Weich- als auch Halbfest- oder Hart-PVC sein. Zur Verbesserung und vor allem zur Verschönerung der Profile wird ihre Oberflächen behandelt. PVC-Profile werden üblicherweise eingesetzt in der Bau- und Möbelindustrie, z.B. als Sockelleisten, Stoßkanten, Gleitschienen, Vorhangschienen, Fensterrahmen, Fensterdichtungen, Türkanten, Türrahmen, Rolläden, Balkon-Verkleidung, Trennwände, Paneelen, Fassadenverkleidungen, Treppenkanten, Treppenhandläufe, Umrandungen für Tische und Türen usw.. Auch in der Automobil-, Kühlmöbel- und Gerätebau-Industrie werden sie eingesetzt z.B. als Zierleisten, Abdeck- und Dichtungsprofile.

Zweckmäßigerweise werden die PVC-Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Zusammensetzung auf folgende Weise gereinigt:

- Das Reinigungsmittel wird nach üblichen Methoden aufgetragen, z.B. durch Aufsprühen oder mit Hilfe eines Filzes, Schwammes, Textils, Pinsels oder Rakels.
- Es ist vorteilhaft, wenn die Temperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt, dann kann nämlich die Reinigung intensiviert und verkürzt werden. Die Temperatur des Reinigungsmittels sollte bei 20 bis 80 °C, vorzugsweise bei 40 bis 60 °C liegen.
- Die Einwirkzeit des erfindungsgemäßen Reinigungsmittels kann 5 sec bis 30 min betragen.
- Das Reinigungsmittel wird mit fließendem Wasser abgespült. Das Spülwasser kann auch im Kreislauf gefahren werden.
- Nach dem Spülen wird das Profil mit Warmluft, Wärmestrahlen oder ähnlichen Methoden getrocknet.

Die Reinigung der PVC-Oberfläche mit dem alkalischen Reinigungsmittel erfolgt vorteilhafterweise im Durchlauf, wobei die Durchlaufgeschwindigkeiten 1 bis 25 m/min betragen kann. Die Reinigung kann inline in einem Folienkaschierprozeß

erfolgen. Es kann aber auch eine separate Reinigung vorgenommen und dann die Folienkaschierung nach Zwischenlagerung durchgeführt werden.

Die gereinigte PVC-Oberfläche kann ohne weitere Vorbehandlung beschichtet oder verklebt werden. Zweckmäßigerweise wird sie jedoch auf bekannte Art vorbehandelt. So eignet sich dafür z.B. die Korona-Oberflächenvorbehandlung. Durch diese Behandlung unter Luftatmosphäre bei Normaldruck wird die Oberfläche des Profils aufgrund von Hochspannungsentladungen in den obersten Atomlagen mehr oder weniger oxidiert. Dadurch werden die Benetzungs- und damit auch die Hafteigenschaften verbessert. Eine normale Korona-Behandlung ist auf Profilen nicht möglich. Vorzugsweise wird daher die Korona-Behandlung nach dem Verfahren und mit Hilfe der Ional- bzw. Multiional-Elektroden der Firma Softal durchgeführt.

Eine weitere vorteilhafte Möglichkeit der Korona-Oberflächenvorbehandlung ist das Freistrahlsystem zur Plasma-Korona-Vorbehandlung, wie es von der Firma Argodyn Hochspannungstechnik GmbH beschrieben wird. Die Korona wird in der sogenannten Korona-Düse erzeugt und kann ähnlich wie ein Heißluft-Fön verwendet werden. Profile können im Durchlauf auch mit Mehrfach-Anordnung der Korona-Düsen, die geschlossen in einem Gehäuse untergebracht sind, behandelt werden. Auf diese Weise können beliebige Profile von allen Seiten vorbehandelt werden.

Eine weitere wichtige Methode der Vorbehandlung steht in der Beflammung. Sie wird wie üblich durchgeführt.

Zweckmäßig ist eine Oberflächenbehandlung mit einem Primer, insbesondere mit einem Primer, wie er in der WO 95/25138 beschrieben ist. Dieser Primer besteht zumindest zu 20 Gew.-% aus OH-funktionellen Polyurethanprepolymeren, die durch Umsetzung von Polyesterpolyolen (I) gegenüber Isocyanaten mindestens zweifach reaktive Verbindungen mit zur Salzbildung befähigten Gruppen (II), Tetramethylxylylendiisocyanat (III), Aminoalkoholen (IV) und ggf. einem Kettenverlängerer erhalten werden. Der Primer eignet sich besonders zum

Kaschieren von PVC mit Folien aus PVC, PES, Polyolefinen und Polymethacrylaten. Als Klebstoff wird zweckmäßigerweise ein reaktiver Polyurethanschmelzklebstoff verwendet.

Ein weiterer vorteilhafter Primer basiert auf chlorierten Polyolefinen (Komponente A), denen gegebenenfalls wasseremulgierbare Isocyanate (Komponente B) zugesetzt werden können. Bei Verwendung von isocyanathaltigen Klebstoffen, z.B. Polyurethan-Hotmelt kann auf die Verwendung der isocyanathaltigen Komponente B verzichtet werden.

Als „chlorierte Polyolefine“ sind chlorierte Polymerisate der allgemeinen Struktur $(-\text{CH}_2\text{CR}^1\text{R}^2)_n$ zu verstehen, in der R^1 für Wasserstoff steht und R^2 für Wasserstoff, eine geradkettige oder verzweigte gesättigte aliphatische bzw. cycloaliphatische Gruppe oder eine ungesättigte Gruppe wie der Phenyl-Rest mit maximal 24, insbesondere 20 C-Atomen. Konkrete derartige Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisobuten, Polyhexen, Polyocten, Polydecen und Polyoctadecen sowie Polystyrol. Chlorierte Polyolefine werden erhalten durch Chlorierung dieser Polymerisate und/oder Polymerisation von Monomeren, die bereits Chlor enthalten, z.B. von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Als chlorierte Polyolefine seien genannt: Chloriertes Polyethylen und chloriertes Polypropylen mit einem Chlorgehalt von ca. 25 bis 50 Gew.-% sowie chloriertes Polyvinylchlorid mit einem Chlorgehalt von ca. 60 bis 70 Gew.-%. Wäßrige Dispersionen von chlorierten Polyolefinen sind zu kaufen, z.B. unter der Bezeichnung „Trapylen“. Die Dispersionen enthalten das chlorierte Polyolefin in einem Feststoffgehalt von ca. 15 bis 30 Gew.-%. Sie sind lagerstabil und enthalten teilweise Lösungsvermittler wie n-Butanol.

Unter „wasseremulgierbaren Isocyanaten“ sind Ester der Isocyansäure zu verstehen, die mit Wasser bei Raumtemperatur ohne Katalysatoren praktisch nicht reagieren. Besonders zweckmäßig sind Polyisocyanate mit 2 bis 3 Isocyanatgruppen pro Molekül. Die Isocyanate können auch durch eine vorhergehende Reaktion eines Polyisocyanates mit einem Diol oder einem Diamin im Unterschuß hergestellt werden (Isocyanat-Prepolymere). Als wasseremulgierbare Isocyanate seien genannt: Isocyanat-Biuret, PEG-modifiziertes Hexamethylen-diisocyanat; erhältlich von der Firma BASF unter dem Namen Basonat und Polyisocyanat auf Basis Hexamethylen-diisocyanat von der Fa. Bayer unter dem Namen Desmodur DA.

Zweckmäßigerweise enthält der Primer die Komponenten A und B in einer Konzentration von zusammen 5 bis 30, vorzugsweise 8 bis 20 Gew.-%. Das

Verhältnis der Komponenten A und B zueinander kann in weiten Bereichen variieren, z.B. von 80 : 20 bis 20 : 80 Gew.-Teilen der Komponente A bzw. der Komponente B, bezogen auf die Summe der Komponenten A plus B.

Außerdem kann der Primer noch konventionelle thixotropierend, pigmentierend, füllend und/oder stabilisierend wirkende Zusätze enthalten. Von besonderer Bedeutung sind Zusätze, die die Benetzung der wäßrigen Dispersion auf den unpolaren Kunststoffen verbessern sowie Farbstoffe zum Erkennen der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Primer.

Ein derartiger Primer ist in der deutschen Patentanmeldung DE 44 28 382 beschrieben.

Die so vorbehandelte Oberfläche wird beschichtet, und zwar z. B. mit einem Lack oder mit einem Klebstoff, wobei zweckmäßigerweise bei einer Verklebung der Klebstoff auf die zu verklebende Folie aufgetragen wird. Sowohl bei den Lacken als auch bei den Klebstoffen kommen grundsätzlich alle üblichen Stoffgemische in Frage. Bei den Klebstoffen seien beispielhaft genannt Diffusionsklebstoffe auf der Basis von Tetrahydrofuran und 10 bis 20 % PVC, Reaktionsklebstoffe auf der Basis von Epoxiden, Polyurethan, Polymethylmethacrylat oder ungesättigten Polyestern sowie Polyurethan-Schmelzklebstoffe. Bevorzugt sind Polyurethan-Schmelzklebstoffe. Dann kann die Folienkaschierung völlig lösungsmittelfrei gestaltet werden. Zweckmäßigerweise werden reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe eingesetzt, die mit der Feuchtigkeit aushärten.

Die Klebstoffe werden entsprechend der Arbeitsanweisung aufgetragen, z.B. der PU-Schmelzklebstoff mit einer Breitschlitzdüse oder Walze bei Temperaturen von ca. 110 bis 150 °C. Die offene Zeit des Schmelzklebstoffes kann durch Erwärmen verlängert werden, z.B. mit Heißluft. Die mit dem Klebstoff beschichtete Dekor-Folie wird auf die vorbehandelte PVC-Oberfläche gedrückt.

An die Folie werden keine besonderen Anforderungen gestellt weder bezüglich der Dicke noch bezüglich der Art des Polymeren. Die Dicke ist hauptsächlich eine Frage des Preises und der Handhabbarkeit. Die Folie kann sehr dünn sein, d.h. weniger als 0,25 mm dick (= Film). Sie kann aber auch sehr dick sein, d.h. bis 40 mm dick (= Platte). Vorzugsweise liegt die Dicke im Bereich von 0,1 bis 1,0 mm. Neben Polyvinylchlorid kommen noch unter anderem folgende Polymere in Frage: Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylate und Polymethylmethacrylate. Falls PVC- oder Polyolefin-Folien verwendet werden, z.B. aus isotaktischem Polypropylen oder aus PE/PP-Compounds, so können diese analog zum

Grundkörper behandelt werden. Die Dekorschicht kann auch durch Aufkaschieren eines Laminates mit einer Metallschicht erhalten werden.

Das Verfahren zur Ummantelung, z.B. eines PVC-Fensterprofils mit einer PVC-Dekorfolie umfaßt also ganz allgemein folgende Stufen:

1. Reinigung des PVC-Fensterprofils unter Verwendung des erfindungsgemäßen alkalischen wäßrigen Reinigungsmittels.
2. Vorzugsweise wird das gereinigte Profil mit mindestens einer der üblichen Vorbehandlungen wie Beflammung, Plasma-Bestrahlung, Korona-Entladung oder Primer-Auftrag aktiviert.
3. Es wird der Klebstoff wie üblich auf die Folie aufgetragen, insbesondere ein feuchtigkeitsreaktiver PU-Schmelzklebstoff.
4. Während der offenen Zeit wird die Dekor-Folie, insbesondere eine Dekor-Folie aus PVC auf das vorbehandelte PVC-Profil aufgedrückt.
5. Der Klebstoff bindet ab.

Auf diese Weise werden Verklebungen erhalten, die nicht nur am Anfang hohe Werte zeigen, sondern auch nach Einwirkung von Wärme und Klimaveränderungen.

Die Erfindung wird nun im einzelnen beschrieben.

Beispiele**I. Ausgangsmaterial**

1. PVC-Profil: Fensterprofil (weiß) der Firma Thyssen-Polymer
2. PVC-Folie: MBAS, 0,2 mm, der Firma Renolit
3. Klebstoff: Polyurethan-Schmelzklebstoff Purmelt QR 5300 der Firma Henkel KGaA

4. Reinigungsmittel

- a) Lösungsmittelprimer auf der Basis von Methylenchlorid (> 95 %)
- b) Alkalischer Reiniger
 - Alkali: 8 Gew.-% an Kaliumhydroxid, Ethanolamin, Ammoniak
 - Komplexbildner: 2 Gew.-% an NTA-Na, Alanindiensäure-Na
 - Alkohol: 18 Gew.-% an Butylglykol, Phenoxyethanol
 - Tensid: 5 Gew.-% an Fettalkohol + 9 EO
 - Spülhilfsmittel: 4 Gew.-% an Cumolsulfonat
 - sonstige Additive: 2 Gew.-% an Farb-, Duftstoffen
 - Der Rest ist Wasser.

5. Wäßriger Primer: Typ 404 der Firma DORUS Klebetechnik.**II. Probenherstellung****1. Oberflächenbehandlung:****a) Alkalischer Reiniger:**

Ca 20 g/m² des alkalischen Reinigungsmittels wurden mit einem Filz per Hand aufgetragen und nach der Einwirkzeit mit Leitungswasser abgespült. Dann erfolgte die Trocknung durch Abblasen mit warmer Luft. Variiert wurde die Vorbehandlungsmethode sowie die Einwirkzeit und Temperatur des alkalischen Reinigungsmittels (s. Tabelle).

b) Methylenchlorid: Es wurde der Lösungsmittelprimer mit einem Filz per Hand aufgetragen und durch Abblasen mit warmer Luft getrocknet.**c) Beflammung:**

Es wurde das Beflammungs-Gerät der Fa. Agrotec mit folgender Einstellung verwendet: Verhältnis Luft/Propan = 25/1.

d) Korona-Behandlung:

Es wurde das Korona-Gerät der Fa. Agrodyn mit folgender Einstellung verwendet: Einstellung Impuls-Entladung 20 KV und 40 KHz Frequenz.

e) Wäßriger Primer: Es wurde entsprechend dem Lösungsmittel-Primer aufgetragen.

III. Verklebung

Die so vorbehandelten Profile wurden unmittelbar nach dieser Behandlung in einer Profilmantelungsmaschine mit einer Folie im Durchlauf verklebt.

Die Herstellung der Probekörper für die im folgenden beschriebenen Versuche erfolgten auf einer Profilmantelungsmaschine der Fa. FRIZ.

Auf diese Maschine wurde über ein Schmelzklebstoff-Rakelgerät der Polyurethan-Schmelzklebstoff auf die Folie aufgetragen. Über ein Rollensystem wird dann die klebstoffbeschichtete Folie auf das vorbehandelte Profil im Durchlauf aufkaschiert. Bei diesen Versuchen wurden folgende Versuchsbedingungen konstant gehalten:

- Vorschub der Profilmantelungsmaschine
bei der Folienkaschierung: 20 m/min
- Klebstofftemperatur im Rakel: 130 °C
- Oberflächentemperatur des Profiles vor der Verklebung: 50 °C
- Klebstoffauftragsstärke des Rakels: 0,04 mm

Die so erhaltenen Profileile wurden 7 Tage im Normalklima (20 °C/60 % rel. Luftfeuchte) gelagert, damit der verwendete Polyurethan-Schmelzklebstoff bis zur Endfestigkeit ausreagiert. Anschließend wurden an diesen Profilkörpern folgende Prüfungen durchgeführt:

IV. Klebeeigenschaften

1. Schälfestigkeit: Sie wurde an 20 mm breiten Folienstreifen nach RAL-GZ 716/1, Abschnitt 1, Teil 7 bestimmt.

a) nach 0 Zyklen Klimawechsel und

b) nach 20 Zyklen Klimawechsel,

wobei 1 Zyklus folgende Behandlung beinhaltet:

8 Std. Lagerung bei 70 °C und 95 % rel. Luftfeuchte

8 Std. Lagerung bei -20 °C

8 Std. Lagerung bei 50 °C und 30 % rel. Luftfeuchte.

2. Visuelle Beurteilung nach einer Lagerung bei 150 °C nach 30 min.

3. Abkürzungen:

FR = Folienriß ohne Schalen

S = Schält

FA = Folienablösung

4. Soll-Werte:

Nach RAL-GZ 716/1, Abschnitt 1, Teil 7 werden an die Beständigkeit der Folienkaschierung folgende Forderungen gestellt:

- Schälfestigkeit: > 2,5 N/mm
- Wärmelagerungstest: keine Blasenbildung,
keine Folienablösung
- Schälfestigkeit nach künstlicher Bewitterung: > 2,0 N/mm

V. Ergebnisse:

Bereits eine einfache Reinigung mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel ergibt eine bessere Beständigkeit der Verklebung als die bisher bekannten Oberflächenbehandlungen.

Dieser vorteilhafte Effekt wird durch Kombination mit bekannten Oberflächenbehandlungen noch verstärkt.

Tabelle

Bei- spiel	Art	Oberflächenbehandlung			Klebeeigenschaften				
		Dauer (sec)	Einwirkung	Temp (°C)	Schälhaftigkeit		Visuelle Beurteilung nach		Ablösen
					0 Zyklen	20 Zyklen	Wärmebehandlung (30 min, 150 °C)	Blasen	
					N/mm	N/mm			
3	Methylenchlorid Primer				4,0 FR	2,6 S		einige kleine	nein
2	Beflammung				3,8 teilweise FR	1,0 S		nein	nein
-	Korona				1,0	0		nein	teilweise
-	wäßriger Primer				3,2 FR	2,5 teilweise FR		nein	teilweise
4	Alk. Reiniger	30		20	3,6 S, teilweise FR	3,7 teilweise S, FR		nein	teilweise

Fortsetzung Tabelle

Bei- spiel	Art	Oberflächenbehandlung			Kleebeeigenschaften				
		Dauer (sec)	Einwirkung	Temp (°C)	Schälfestigkeit		Visuelle Beurteilung nach		Ablösen
					0 Zyklen	20 Zyklen	Wärmebehandlung (30 min, 150 °C)	Blasen	
					N/mm	N/mm			
5	Alk. Reiniger	5		60	3,8 S, teilweise FR	3,8 FR	nein	nein	nein
6	Alk. Reiniger wäßriger Primer	30		20	4,1 FR	4,2 FR	nein	nein	nein
7	Alk. Reiniger Beflammung	30		20	4,1 FR	4,0 FR	nein	nein	nein
8	Alk. Reiniger Korona	30		20	5,0 FR	4,1 FR	nein	nein	nein

Patentansprüche

1. Wäßriges alkalisches Reinigungsmittel mit folgender Zusammensetzung:
 - A) 2 bis 30 Gew.-% einer in wäßrigem Medium alkalisch reagierenden Verbindung,
 - B) 1 bis 30 Gew.-% eines Komplexbildners,
 - C) 5 bis 40 Gew.-% einer Verbindung mit zumindest einer Hydroxy-Gruppe,
 - D) 1 bis 15 Gew.-% eines Tensids auf Basis von Fettalkoholen,
 - E) 1 bis 30 Gew.-% eines Spülhilfsmittels und
 - F) 0 bis 8 Gew.-% an wasserlöslichen Farbstoffen und Gerüststoffen.
2. Verwendung des Reinigungsmittels nach Anspruch 1 zur Reinigung von PVC-Oberflächen, insbesondere von PVC-Profilen.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel eine Sekunde bis 30 Minuten lang auf die PVC-Oberfläche einwirkt.
4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reinigungsmittel mit einer Temperatur von 10 bis 80 °C auf die PVC-Oberfläche einwirkt.
5. Verwendung der nach den Ansprüchen 2, 3 oder 4 gereinigten PVC-Oberflächen zum Verkleben.
6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß PVC-Profile mit oder ohne Oberflächenvorbehandlung und Folien verklebt werden.
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die gereinigten PVC-Oberflächen vor dem Verkleben mechanisch, physikalisch, chemisch oder elektro-chemisch vorbehandelt werden, insbesondere durch Auftrag eines Haftvermittlers oder Primers, Beflammung oder durch eine Koronabehandlung.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff ein feuchtigkeitsreaktiver Polyurethan-Schmelzklebstoff ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 99/01367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C11D11/00 C11D3/43 C11D3/02 C11D3/20 C09J5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 43 468 A (HENKEL) 22 June 1995 (1995-06-22) the whole document	7
A	WO 97 29084 A (PROCTER & GAMBLE) 14 August 1997 (1997-08-14) page 5, paragraph 3 page 6, paragraph 2 page 7, paragraph 3 - page 8, paragraph 2; claims 1,2; examples 1-4	1,2
A	DD 218 776 A (VEB CHEMIEKOMBINAT) 13 February 1985 (1985-02-13) page 3, paragraph 1	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 1999

Date of mailing of the international search report

21/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/01367

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Week 9813 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 98-136449 XP002108526 & JP 10 012584 A (MITSUBISHI CHEM.), 16 January 1998 (1998-01-16) abstract</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>DATABASE WPI Week 9243 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-355193 XP002108527 & JP 04 259387 A (MIYOSHI YUSHI), 14 September 1992 (1992-09-14) abstract</p> <p>---</p>	1,2
A	<p>DE 38 07 668 A (HENKEL) 21 September 1989 (1989-09-21) page 3, line 8-10; claim 1</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/01367

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4343468	A	22-06-1995	NONE	
WO 9729084	A	14-08-1997	US 5814590 A CN 1215389 A	29-09-1998 28-04-1999
DD 218776	A	13-02-1985	NONE	
JP 10012584	A	16-01-1998	NONE	
JP 4259387	A	14-09-1992	NONE	
DE 3807668	A	21-09-1989	PH 25242 A	27-03-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/01367

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C11D11/00 C11D3/43 C11D3/02 C11D3/20 C09J5/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C11D C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 43 468 A (HENKEL) 22. Juni 1995 (1995-06-22) das ganze Dokument	7
A	WO 97 29084 A (PROCTER & GAMBLE) 14. August 1997 (1997-08-14) Seite 5, Absatz 3 Seite 6, Absatz 2 Seite 7, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 2; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-4	1,2
A	DD 218 776 A (VEB CHEMIEKOMBINAT) 13. Februar 1985 (1985-02-13) Seite 3, Absatz 1	1,2



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juli 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/07/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bellingen, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Week 9813 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 98-136449 XP002108526 & JP 10 012584 A (MITSUBISHI CHEM.), 16. Januar 1998 (1998-01-16) Zusammenfassung ---	1,2
A	DATABASE WPI Week 9243 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-355193 XP002108527 & JP 04 259387 A (MIYOSHI YUSHI), 14. September 1992 (1992-09-14) Zusammenfassung ---	1,2
A	DE 38 07 668 A (HENKEL) 21. September 1989 (1989-09-21) Seite 3, Zeile 8-10; Anspruch 1 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen

PCT/EP 99/01367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 4343468	A	22-06-1995	KEINE		
WO 9729084	A	14-08-1997	US 5814590 A		29-09-1998
			CN 1215389 A		28-04-1999
DD 218776	A	13-02-1985	KEINE		
JP 10012584	A	16-01-1998	KEINE		
JP 4259387	A	14-09-1992	KEINE		
DE 3807668	A	21-09-1989	PH 25242 A		27-03-1991